



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0099059
 (43) 공개일자 2009년09월21일

(51) Int. Cl.
C08L 83/04 (2006.01) *C08K 5/541* (2006.01)
C08K 5/1539 (2006.01) *C08K 5/15* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7013181
 (22) 출원일자 2007년12월14일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2009년06월24일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/074606
 (87) 국제공개번호 WO 2008/078662
 국제공개일자 2008년07월03일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-346866 2006년12월25일 일본(JP)

(71) 출원인
다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드
 일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1-1-3
 (72) 발명자
모리타 요시쓰구
 일본 2990108 지바켄 이치하라시 지구사카이간
 2-2 다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 내
가토 도모코
 일본 2990108 지바켄 이치하라시 지구사카이간
 2-2 다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드 내
 (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 경화성 실리콘 조성물

(57) 요약

에폭시 그룹을 함유하고 바람직하게는 측쇄형 분자 구조를 갖는 오가노폴리실록산(A), 1개 분자 중에 2개 이상의 페놀성 하이드록실 그룹을 갖는 오가노실록산과 같은 페놀계 경화제(B), 산 무수물계 경화제(예를 들면, 메틸헥사하이드로프탈산 무수물)(C); 및 경화 촉진제(D), 충전제(E) 또는 유기 에폭시 화합물(F)과 같은 임의 성분을 적어도 포함하는 경화성 실리콘 조성물은 경화시의 우수한 취급작업성 및 감소된 오일 블리딩을 특징으로 하며, 경화시 우수한 가요성 및 접착성의 경화물을 형성한다.

특허청구의 범위

청구항 1

에폭시-함유 오가노폴리실록산(A) 100질량부, 페놀계 경화제(B) 0.1 내지 500질량부 및 산 무수물계 경화제(C) 0.01 내지 100질량부를 적어도 포함하는, 경화성 실리콘 조성물.

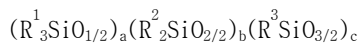
청구항 2

제1항에 있어서, 성분(A)가 측쇄형 분자 구조를 갖고 에폭시 그룹을 함유하는 오가노폴리실록산인, 경화성 실리콘 조성물.

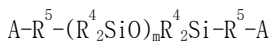
청구항 3

제2항에 있어서, 성분(A)가 1개 분자 중에 2개 이상의 에폭시-함유 1가 유기 그룹을 함유하며, 화학식 1의 평균 단위식으로 표시되는 오가노폴리실록산(A₁) 및/또는 화학식 2의 디오가노폴리실록산(A₂)를 포함하는, 경화성 실리콘 조성물.

화학식 1



화학식 2



위의 화학식 1 및 2에서,

R¹, R² 및 R³은 동일하거나 상이할 수 있고, 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹 또는 에폭시-함유 1가 탄화수소 그룹이지만, R³으로 표시되는 그룹의 20mol% 이상은 아릴 그룹이고,

"a", "b" 및 "c"는 0 ≤ a ≤ 0.8, 0 ≤ b ≤ 0.8, 0.2 ≤ c ≤ 0.9, a + b + c = 1을 만족하는 수이고,

R⁴는 불포화 지방족 결합이 없는 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹이고,

R⁵는 2가 유기 그룹이고,

"A"는 평균 단위식 (XR⁴₂SiO_{1/2})_d(SiO_{4/2})_e로 표시되는 실록산 잔기 라디칼(여기서, R⁴는 위에서 정의한 바와 같고,

"X"는 단일 결합, 수소 원자, R⁴로 표시되는 그룹, 에폭시-함유 1가 유기 그룹, 또는 알콕시실릴알킬 그룹이지만, 1개 분자 중에서 "X"로 표시되는 하나 이상의 그룹은 단일 결합이며, "X"로 표시되는 2개 이상의 그룹은 에폭시-함유 1가 유기 그룹이고; "d"는 양수이고; "e"는 양수이고; "d/e"는 0.2 내지 4 범위의 수이다)이고,

m은 1 이상의 정수이다.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분(B)가 1개 분자 중에 2개 이상의 페놀성 하이드록실 그룹을 함유하는 오가노폴리실록산인, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 성분(B)가 화학식 R⁶₃SiO(R⁶₂SiO)_nSiR⁶₃의 오가노폴리실록산(여기서, R⁶은 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹, 또는 페놀성 하이드록실 그룹을 함유하는 1가 유기 그룹이지만, 1개 분자 중에서 R⁶으로 표시되는 2개 이상의 그룹은 1가 유기 그룹이고, "n"은 0 내지 1000 범위의 정수이다)인, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 경화 촉진제(D)를 추가로 함유하는, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 성분(D)가 캡슐화된 아민계 경화 촉진제인, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서, 성분(D)가 성분(A) 100질량부당 50질량부를 초과하지 않는 양으로 함유되는, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 충전제(E)를 추가로 함유하는, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 성분(E)가 성분(A) 100질량부당 5,000질량부를 초과하지 않는 양으로 함유되는, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 성분(E)가 열전도성 충전제인, 경화성 실리콘 조성물.

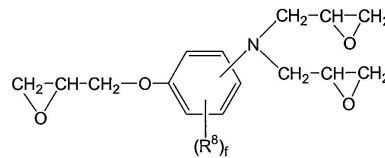
청구항 12

제11항에 있어서, 성분(E)가 알루미나 분말인, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 유기 에폭시 수지(F)를 추가로 함유하는, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 14



제13항에 있어서, 성분(F)가 화학식 $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-O}$ (여기서, R^8 은 탄소수가 1 내지 10인 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹이고, "f"는 0 내지 4의 정수이다)의 에폭시 수지인, 경화성 실리콘 조성물.

청구항 15

제13항에 있어서, 성분(F)가 성분(A) 100질량부당 500질량부를 초과하지 않는 양으로 함유되는, 경화성 실리콘 조성물.

명세서

<1>

기술분야

<2>

본 발명은 경화성 실리콘 조성물, 특히 우수한 취급작업성 및 경화시의 감소된 오일 블리딩(oil-bleeding)을 특징으로 하며, 경화시, 우수한 가요성 및 접착성을 갖는 경화물을 형성하는, 경화성 실리콘 조성물에 관한 것이다.

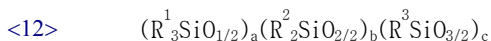
배경기술

- <3> 종래, 전기 및 전자 디바이스의 봉지재 및 접착제에 사용되고 있던 경화성 수지 조성물, 예를 들면, 경화성 에폭시 수지 조성물 등을 경화시켜 수득한 경화물은 높은 탄성률 및 이에 따른 높은 강성을 특징으로 한다. 따라서, 이러한 경화물을 전기 또는 전자 디바이스에 사용하는 것은, 열팽창 조건하에 발생하는, 높은 응력의 발생과 같은 문제점과 관련된다. 상기 언급한 조성물의 경화물의 사용과 관련된 또 다른 문제점은, 전기 또는 전자 디바이스 또는 구조물의 좌굴(buckling) 및 수지의 경화물에서의 균열 형성 또는 경화된 수지와 전기 또는 전자 디바이스 사이의 계면에서의 꺾의 형성이고, 이는 일부 경우에 각각의 디바이스의 파괴를 유도할 수 있다.
- <4> 상기 언급한 경화물에서 발생할 수 있는 응력을 감소시키기 위해, 에폭시-함유 오가노폴리실록산 및 오가노폴리실록산 수지용 경화제로부터 경화성 실리콘 조성물을 제조하도록 제안되었다(참조: 일본 미심사 공개 특허공보(이후, 일본 "공개공보"라고 함) 제H05-105758호, 제2005-154766호, 제2006-306953호 및 제2006-306954호). 그러나, 이러한 경화성 실리콘 조성물이 전기 또는 전자 디바이스의 접착제로 사용되는 경우, 경화물의 외부 표면으로의 조성물의 일부 성분의 오일 블리딩 문제가 경화 과정에서 발생하며, 이는 당해 디바이스를 오염시킨다.
- <5> 본 발명의 목적은 우수한 취급작업성 및 경화시의 감소된 오일 블리딩을 특징으로 하고, 경화시 우수한 가요성 및 접착성을 갖는 경화물을 형성하는, 경화성 실리콘 조성물을 제공하는 것이다.
- <6> 발명에 대한 기술
- <7> 본 발명은 에폭시-함유 오가노폴리실록산(A) 100질량부, 페놀계 경화제(B) 0.1 내지 500질량부 및 산 무수물계 경화제(C) 0.01 내지 100질량부를 적어도 포함하는 경화성 실리콘 조성물에 관한 것이다.
- <8> 발명의 효과
- <9> 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은, 우수한 취급작업성을 특징으로 하며, 상당한 경화 시간의 단축 및 경화 온도의 저하를 허용하므로, 효과적이다. 상기 조성물의 경화물은 오일 블리딩이 감소되기 때문에 덜 오염된다. 더욱이, 상기 조성물의 경화물은 우수한 가요성 및 접착성을 가지므로, 열팽창의 영향하에 감소된 내부 응력을 발생시키며 각종 기판에 접착될 수 있다.

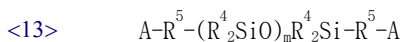
발명의 상세한 설명

- <10> 먼저, 본 발명의 경화성 실리콘 조성물을 보다 상세히 설명한다.
- <11> 성분(A)는 조성물의 주성분이다. 성분(A)는 특별히 한정되지 않지만, 당해 성분은 에폭시-함유 오가노폴리실록산이며, 성분(A)는 측쇄형 분자 구조를 갖는 것이 권고될 수 있다. 성분(A)는 화학식 1의 평균 단위식으로 표시되는 오가노폴리실록산(A₁) 및/또는 화학식 2의 디오가노실록산(A₂)이다.

화학식 1



화학식 2



- <14> 성분(A₁)에서, R¹, R² 및 R³은 동일하거나 상이할 수 있고, 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹 또는 에폭시-함유 1가 유기 그룹으로 이루어진다. 상기 언급한 1가 탄화수소 그룹은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, 펜틸, 헥실 또는 유사한 알킬 그룹; 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 또는 유사한 사이클로알킬 그룹; 비닐, 알릴, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐 또는 유사한 알케닐 그룹; 페닐, 톨릴, 자일릴 또는 유사한 아릴 그룹; 벤질, 펜에틸, 페닐프로필 또는 유사한 아르알킬 그룹; 클로로메틸, 3-클로로프로필, 3,3,3-트리플루오로프로필 또는 유사한 할로젠화 알킬 그룹일 수 있다. 알킬 및 아릴 그룹, 특히 메틸 및 페닐 그룹이 가장 바람직하다. 에폭시-함유 1가 유기 그룹은 2-글리시독시에틸, 3-글리시독시프로필, 4-글리시독시부틸 또는 유사한 글리시독시알킬 그룹; 또는 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸, 3-(3,4-에폭시사이클로헥실)프로필, 2-(3,4-에폭시-3-메틸사이클로헥실)-2-메틸에틸 또는 유사한 에폭시사이클로알킬알킬 그룹; 및 4-옥시라닐부틸, 8-옥시라닐옥틸 또는 유사한 옥시라닐알킬 그룹일 수 있다. 이들 그룹 중, 글리시독시알킬

및 에폭시사이클로알킬알킬, 특히 3-글리시독시프로필 및 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸 그룹이 가장 바람직하다. 상기 화학식 1 및 2에서, R¹, R² 및 R³으로 표시되는 2개 이상의 그룹은 상기 언급한 에폭시-함유 1가 유기 그룹이다.

<15> 상기 화학식 1 및 2에서, R³으로 표시되는 모든 그룹의 20mol% 이상, 바람직하게는 50mol% 이상, 가장 바람직하게는 80mol% 이상은 아릴 그룹이다. 1개 분자 중에서 R³으로 표시되는 모든 그룹 중 아릴 그룹의 함량이 권고된 하한치 미만이면, 이는 접착성에 손상을 주거나, 조성물의 경화물의 기계적 강도를 감소시킬 것이다. 이러한 아릴 그룹이 페닐 그룹을 포함하는 것이 권고된다.

<16> 상기 화학식 1 및 2에서, "a", "b" 및 "c"는 $0 \leq a \leq 0.8$, $0 \leq b \leq 0.8$, $0.2 \leq c \leq 0.9$, $a + b + c = 1$ 의 조건을 충족시키는 수이다.

<17> 여기서, "a"는 화학식 R¹₃SiO_{1/2}로 표시되는 실록산 단위의 백분율을 나타내는 수이다. 이 성분이 화학식 R³SiO_{3/2}으로 표시되는 실록산 단위만으로 구성되는 경우, 본 발명의 성분은 지나치게 점성이 되어, 이는 수득된 조성물의 취급작업성에 손상을 주기 때문에, "a"는 $0 < a \leq 0.8$, 바람직하게는 $0.3 \leq a \leq 0.8$ 의 조건을 충족시키는 수가 되는 것이 권고된다. 더욱이, "b"는 화학식 R²₂SiO_{2/2}로 표시되는 실록산 단위의 비를 나타내는 수이다. 최적의 분자량의 성분을 제공하기 위해, 본 발명의 조성물이 수득된 경화물로부터 삼출되는 것을 방지하기 위해, 및 우수한 기계적 강도를 갖는 경화물을 제공하기 위해, "b"는 $0 \leq b \leq 0.6$ 의 조건을 충족시키는 수여야 한다. 상기 화학식 1 및 2에서, "c"는 화학식 R³SiO_{3/2}으로 표시되는 실록산 단위의 비를 나타낸다. 상기 조성물의 양호한 취급작업성을 제공하고, 우수한 접착성, 우수한 기계적 특성 및 가요성을 갖는 경화물을 제공하기 위해, "c"는 $0.4 \leq c \leq 0.9$ 의 조건을 충족시키는 수여야 한다.

<18> 성분(A₁)의 에폭시-함유 1가 유기 그룹의 함량은 특별히 한정되지 않지만, 100 내지 2,000, 바람직하게는 100 내지 1,000, 가장 바람직하게는 100 내지 700의 범위인 당해 성분의 에폭시-당량(즉, 당해 성분의 질량 평균 분자량을 1개 분자 중의 에폭시 그룹의 수로 나누어 수득한 수)으로 이들 그룹을 사용하는 것이 권고된다. 에폭시-당량이 상기 범위의 권고된 하한치 미만이면, 이는 상기 조성물로부터 수득된 경화물의 가요성을 손상시킬 것이다. 반면, 에폭시-당량이 권고된 상한치보다 크면, 이는 상기 조성물의 경화성을 손상시킬 것이고, 상기 조성물을 경화시켜 수득한 경화물의 접착성 및 기계적 강도를 감소시킬 것이다. 더욱이, 성분(A₁)은 1개 형태의 오가노폴리실록산 또는 2개 이상의 형태의 오가노폴리실록산들의 혼합물을 포함할 수 있다. 25°C에서의 성분(A₁)의 형태는 특별히 한정되지 않으며, 액체 또는 고체일 수 있다. 성분(A₁)이 고체 형태이면, 다른 성분들과 이들을 균일하게 혼합하기 위해, 성분(A₁)을 유기 용매에 용해시키거나 가열할 수 있다. 25°C에서 액체 형태인 당해 성분을 사용하는 것이 더욱 양호한 배합성 및 취급작업성 측면에서 바람직하다. 또한, 성분(A₁)의 질량 평균 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 이 특성은 500 내지 10,000, 바람직하게는 750 내지 3,000의 범위인 것이 권고될 수 있다.

<19> 상기 언급한 성분(A₁)은 화학식 $[G(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[C_6H_5SiO_{3/2}]_c$, $[E(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[C_6H_5SiO_{3/2}]_c$, $[G(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[(CH_3)_2SiO_{2/2}]_b[C_6H_5SiO_{3/2}]_c$, $[E(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[(CH_3)_2SiO_{2/2}]_b[C_6H_5SiO_{3/2}]_c$, $[GCH_3SiO_{2/2}]_b[C_6H_5SiO_{3/2}]_c$, $[ECH_3SiO_{2/2}]_b[C_6H_5SiO_{3/2}]_c$, $[G(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[C_6H_5SiO_{3/2}]_c'[CH_3SiO_{3/2}]_c''$, $[E(CH_3)_2SiO_{1/2}]_a[C_6H_5SiO_{3/2}]_c'[CH_3SiO_{3/2}]_c''$, $[C_6H_5SiO_{3/2}]_c'[GSiO_{3/2}]_c''$, $[C_6H_5SiO_{3/2}]_c'[ESiO_{3/2}]_c''$ 의 오가노폴리실록산으로 예시될 수 있으며, 여기서, "a", "b" 및 "c"는 위에서 정의한 바와 동일하지만, "a" 및 "b"는 0일 수 없고, "c'" 및 "c''"는 $0 < c' < 0.8$, $0 < c'' < 0.2$, $0.2 \leq (c'+c'') \leq 0.9$ 및 $0.2 \leq c'/(c'+c'') \leq 0.9$ 의 조건을 충족시키는 수이고, "G"는 3-글리시독시프로필 그룹이고, "E"는 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸 그룹이다.

<20> 성분(A₁)의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, (1) 페닐트리알콕시실란, 및 에폭시-함유 1가 유기 그룹을 갖는 알콕시실란(예를 들면, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 또는 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란)을 공-가수분해 및 축합시키는 방법; (2) 상기 언급한 에폭시-함유 1가 유기 그룹을 갖는 알콕시실란, 및 페닐트리클로로실란 또는 페닐트리알콕시실란을 가수분해 및 축합시켜 수득한 실란올-함유 오가노폴리실록산을 탈알콜화 반응시키는 방법; (3) 에폭시-함유 1가 유기 그룹을 갖는 올레핀과, 디메틸클로로실란,

또는 규소-결합된 수소 원자를 갖는 오가노폴리실록산(이는 규소-결합된 수소 원자를 갖는 유사한 실란의 존재하에 페닐트리클로로실란 또는 페닐트리알콕시실란을 공기수분해 및 축합시켜 제조한다) 사이에 반응을 수행하는 방법; (4) 양 분자 말단에서 트리메틸실록시 그룹으로 캡핑된 메틸 {2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸}실록산 및 디메틸실록산의 공중합체, 또는 양 분자 말단에서 트리메틸실록시 그룹으로 캡핑된 메틸 (3-글리시독시프로필)실록산 및 디메틸실록산의 공중합체, 및 오가노폴리실록산(이는 페닐트리클로로실란 또는 페닐트리알콕시실란을 공기수분해 및 축합시켜 제조한다)을 염기성 촉매의 존재하에 평형 반응시키는 방법; (5) 사이클릭 메틸 {2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸}실록산 또는 사이클릭 메틸 (3-글리시독시프로필)실록산, 및 화학식 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 의 실록산 단위로 이루어진 오가노폴리실록산을 염기성 촉매의 존재하에 평형 반응시키는 방법; 및 (6) 사이클릭 디메틸실록산 및 사이클릭 메틸 {2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸}실록산 또는 사이클릭 메틸 (3-글리시독시프로필)실록산 및 화학식 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 의 실록산 단위로 이루어진 오가노폴리실록산을 산성 또는 염기성 촉매의 존재하에 평형 반응시키는 방법이 가능하다.

<21> 성분(A₂)에서, R⁴로 표시되는 그룹은 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹일 수 있으며, 이는 불포화 지방족 그룹이 존재하지 않는다. R⁴로 표시되는 그룹의 특정 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, 펜틸, 헥실 또는 유사한 알킬 그룹; 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헥틸 또는 유사한 사이클로알킬 그룹; 페닐, 톨릴, 자일릴 또는 유사한 아릴 그룹; 벤질, 펜에틸, 페닐프로필 또는 유사한 아르알킬 그룹; 3-클로로프로필, 3,3,3-트리플루오로프로필 또는 유사한 할로겐화 알킬 그룹이 있다. 알킬 그룹, 특히 메틸 그룹이 가장 바람직하다. 상기 화학식 1 및 2에서, R⁵는 2가 유기 그룹, 예를 들면, 에틸렌, 메틸에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌 또는 유사한 알킬렌 그룹; 에틸렌옥시에틸렌, 에틸렌옥시프로필렌, 에틸렌옥시부틸렌, 프로필렌옥시프로필렌 또는 유사한 알킬렌옥시알킬렌 그룹이다. 알킬렌 그룹, 특히 에틸렌 그룹이 바람직하다. 상기 화학식 1 및 2에서, "m"은 1 이상의 정수이고, 이는 분자 주쇄에 함유된 디오가노폴리실록산의 중합도를 나타낸다. 상기 조성물의 경화물의 개선된 가요성 측면에서, "m"은 10 이상이어야 한다. "m" 값의 상한치는 특별히 한정되지 않지만, "m"이 500을 초과해서는 안되는 것으로 권고된다.

<22> 더욱이, 상기 화학식 1 및 2에서, "A"는 평균 단위식 $(XR_2SiO_{1/2})_d(SiO_{4/2})_e$ 으로 표시되는 실록산 잔기 라디칼이다.

<23> 위의 화학식에서, R⁴는 불포화 지방족 결합이 없는 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹을 나타낸다. 상기 1가 탄화수소 그룹은 상기 예시된 것과 동일할 수 있으며, 이들 중 알킬 그룹, 및 특히 메틸 그룹이 바람직하다. 위의 화학식에서, "X"는 단일 결합, 수소 원자, R⁴로 표시되는 그룹, 에폭시-함유 1가 유기 그룹, 또는 알콕시실릴알킬 그룹이다. R⁴로 표시되는 그룹은 상기 제시된 것과 동일한 그룹이 예시될 수 있다. 상기 언급한 에폭시-함유 1가 유기 그룹은 R¹, R² 또는 R³으로 표시된 것과 동일할 수 있다. 알콕시실릴알킬 그룹으로는 트리메톡시실릴에틸, 트리메톡시실릴프로필, 디메톡시메틸실릴프로필, 메톡시디메틸실릴프로필, 트리에톡시실릴에틸 또는 트리프로톡시실릴프로필 그룹이 예시될 수 있다. 그러나, 1개 분자 중에서 "X"로 표시되는 하나 이상의 그룹은 단일 결합이며, 이는 상기 언급한 디오가노실록산에서 R⁵로 표시된 그룹에 결합시키기 위해 사용된다. 더욱이, 1개 분자 중에서 "X"로 표시되는 하나 이상의 그룹은 에폭시-함유 1가 유기 그룹, 바람직하게는, 예를 들면, 글리시독시알킬 그룹, 가장 바람직하게는 3-글리시독시프로필 그룹을 포함해야 한다. 위의 화학식에서, "d"는 양수이고, "e"는 양수이고, "d/e"는 0.2 내지 4 범위의 수이다.

<24> 성분(A₂)의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 500 내지 1,000,000 범위의 질량 평균 분자량이 권고된다. 또한, 25°C에서 성분(A₂)의 형태는 특별히 한정되지 않지만, 액체 형태가 바람직하다. 성분(A₂)의 25°C에서의 점도가 50 내지 1,000,000mPa·s의 범위인 것이 권고된다. 성분(A₂)의 제조 방법은, 예를 들면, 공개공보 제 H06-56999호에 기술되어 있다.

<25> 본 발명의 조성물에서, 성분(A)는 상기 언급한 성분(A₁) 또는 성분(A₂) 또는 이 둘의 혼합물을 포함할 수 있다. 그러나, 하나 이상의 성분(A₂)가 사용될 수 있다. 환언하면, 성분(A)는 성분(A₂)만 포함하거나, 성분(A₁)과 성분(A₂)의 혼합물을 포함할 수 있다. 성분(A)가 성분(A₁)과 성분(A₂)의 혼합물인 경우에 성분(A₂)가 사용될 수

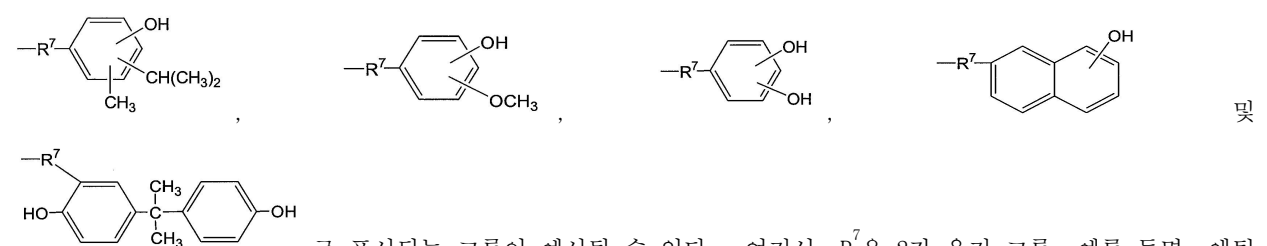
있는 양은 특별히 한정되지 않지만, 성분(A₂)는 성분(A₁) 100질량부당 0.1 내지 800질량부, 바람직하게는 1 내지 500질량부, 가장 바람직하게는 10 내지 200질량부의 양으로 함유되도록 권고될 수 있다. 성분(A₂)가 권고된 하한치 미만인 양으로 첨가되면, 이는 상기 조성물을 경화시켜 제조한 경화물의 가요성을 손상시킬 것이며, 반면 성분(A₂)의 함량이 권고된 상한치를 초과하면, 수득된 조성물은 점도가 증가할 것이다.

<26> 페놀계 경화제인 성분(B)는 성분(A)의 에폭시 그룹과 반응하며, 상기 조성물의 경화에 사용된다. 당해 제제는, 1개 분자 중에 2개 이상의 페놀성 하이드록실 그룹을 함유하는 화합물이다. 성분(B)로는 페놀 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 비스페놀 A형 화합물; 또는 페놀성 하이드록실 그룹을 갖는 오가노실록산이 특히 예시될 수 있다. 1개 분자 중에 2개 이상의 페놀성 하이드록실 그룹을 함유하는 오가노실록산을 사용하는 것이 바람직하다. 페놀성 하이드록실 그룹의 당량(당해 성분의 질량 평균 분자량을 1개 분자 중에 함유된 페놀성 하이드록실 그룹의 갯수로 나누어 수득한 값)이 1,000을 초과하지 않도록, 보다 양호한 반응성을 위해서는, 500을 초과하지 않는 것이 권고된다.

<27> 성분(B) 중에 페놀성 하이드록실 그룹을 갖는 오가노실록산을 제공함으로써, 상기 조성물을 경화시켜 수득한 경화물의 가요성이 개선되므로, 상기 오가노실록산은 화학식 R⁶₃SiO(R⁶₂SiO)_nSiR⁶₃으로 나타내도록 권고된다.

<28> 상기 화학식에서, R⁶으로 표시되는 그룹들은 동일하거나 상이할 수 있으며, 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹, 또는 페놀성 하이드록실 그룹을 함유하는 1가 유기 그룹을 나타낸다. 상기 언급한 1가 탄화수소 그룹은 상기 예시된 것과 동일할 수 있으며, 이들 중 알킬 그룹 및 아릴 그룹, 특히 메틸 그룹 및 페닐 그룹이

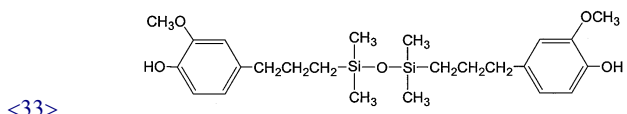
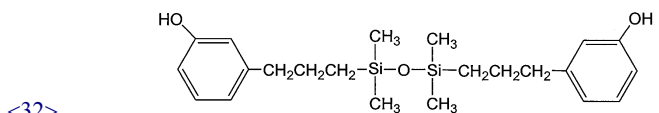
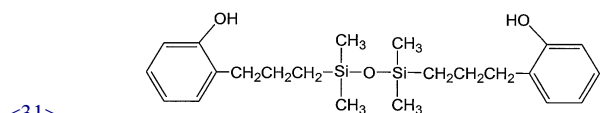
바람직하다. 페놀성 그룹을 함유하는 유기 그룹은 화학식

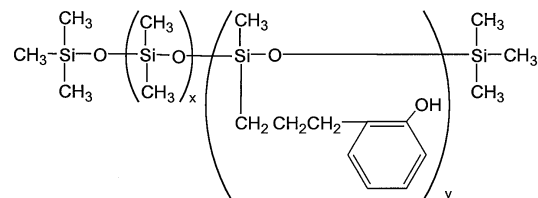
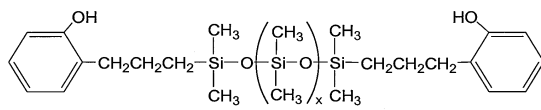
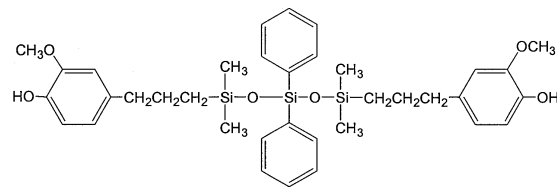
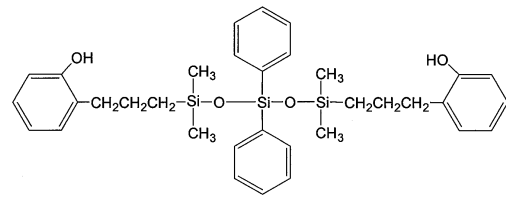
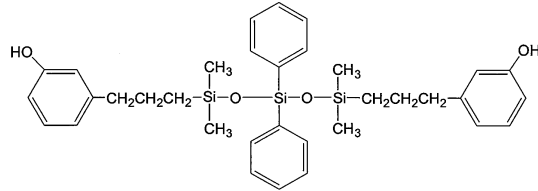
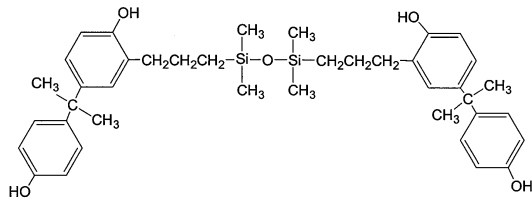


로 표시되는 그룹이 예시될 수 있다. 여기서, R⁷은 2가 유기 그룹, 예를 들면, 에틸렌, 메틸에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌 또는 유사한 알킬렌 그룹; 에틸렌옥시에틸렌, 에틸렌옥시프로필렌, 에틸렌옥시부틸렌, 프로필렌옥시프로필렌 또는 유사한 알킬렌옥시알킬렌 그룹이다. 알킬렌 그룹, 특히 프로필렌 그룹이 바람직하다.

<29> 상기 화학식에서, "n"은 0 내지 1000, 바람직하게는 0 내지 100, 가장 바람직하게는 0 내지 20의 정수이다. "n"이 권고된 상한치를 초과하면, 이는 성분(A)의 배합성 및 산업적 취급작업성에 손상을 줄 것이다.

<30> 상기 언급한 성분(B)로는 하기 제시된 화학식의 오가노실록산을 예로 들 수 있으며, 여기서, "x"는 1 내지 20의 정수이고, "y"는 2 내지 10의 정수이다.





<40> 성분(B)의 제조시 사용될 수 있는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 상기 성분은 알케닐-함유 페놀 화합물, 및 규소-결합된 수소 원자를 갖는 오가노폴리실록산을 하이드로실릴화 반응시켜 취득할 수 있다.

<41> 25℃에서의 성분(B)의 형태는 특별히 한정되지 않으며, 액체 또는 고체 형태일 수 있다. 액체 형태가 더욱 용이한 취급성 측면에서 바람직하다. 액체 성분(B)의 점도는 25℃에서 1 내지 1,000,000mPa·s, 바람직하게는 10 내지 5,000mPa·s의 범위가 권고된다. 25℃에서의 점도가 권고된 하한치 미만이면, 취득된 경화물은 감소된 기계적 강도를 가질 것이다. 반면, 점도가 권고된 상한치를 초과하면, 이는 조성물의 산업적 취급작업성에 손상을 줄 것이다.

<42> 성분(B)를 성분(A) 100질량부당 0.1 내지 500질량부, 바람직하게는 0.1내지 200질량부의 양으로 사용하는 것이 권고된다. 성분(B)에 함유된 페놀성 하이드록실 그룹 대 상기 조성물에 함유된 모든 에폭시 그룹의 몰 비는 0.2 대 5, 바람직하게는 0.3 대 5, 가장 바람직하게는 0.8 대 1.5의 범위인 것이 권고된다. 성분(B)에 함유된 페놀성 하이드록실 그룹 대 상기 조성물에 함유된 모든 에폭시 그룹의 몰 비가 권고된 하한치 미만이면, 취득된 조성물이 완전히 경화되기 어렵다. 한편, 상기 언급한 비가 권고된 상한치를 초과하면, 이는 조성물로부터 취득된 경화물의 기계적 특성을 손상시킬 것이다.

<43> 산 무수물계 경화제인 성분(C)는 성분(A)의 에폭시 그룹과 반응하며, 상기 조성물의 경화에 사용된다. 성분

(B)와 함께, 성분(C)는 상기 조성물의 경화 과정에서의 오일의 블리딩을 제한시키며, 상기 조성물의 경화시, 성분(C)는 경화물의 개선된 가요성 및 접착성에 손상을 준다. 성분(C)의 분자 구조 및 분자량은 특별히 한정되지 않으며, 예폭시 수지용 경화제로서 공지된 각종 공지된 산 무수물이 성분(C)로서 사용될 수 있다. 특정 예로는 석신산 무수물, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 옥테닐석신산 무수물, 도데세닐석신산 무수물, 프탈산 무수물, 테트라하이드로프탈산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 메틸테트라하이드로프탈산 무수물, 메틸헥사하이드로프탈산 무수물, 테트라브로모프탈산 무수물, 힘산(himic acid) 무수물(5-노보넨-2,3-디카복실산 무수물로서 공지됨), 메틸나드산 무수물(메틸-5-노보넨-2,3-디카복실산 무수물), 도데실 석신산 무수물, 클로렌드산 무수물, 트리알킬테트라하이드로프탈산 무수물, 디펜산(diphenic acid) 무수물 또는 유사한 일작용성 산 무수물; 피로멜리트산 무수물, 벤조페논 테트라카복실산 이무수물, 에틸렌글리콜 비스(안하이드로트리메이트), 메틸사이클로헥산 테트라카복실산 무수물 (5-(2,5-디옥소테트라하이드로-3-푸라닐)-3-메틸-3-사이클로헥세-1,2-디카복실산 무수물로서 공지됨), 비페닐 테트라카복실산 이무수물, 디페닐에테르 테트라카복실산 이무수물, 부탄 테트라카복실산 이무수물, 사이클로펜타테트라카복실산 이무수물, 비사이클로[2,2,2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카복실산 이무수물 또는 유사한 이작용성 무수물; β , γ -아코니트산 무수물, 글리콜산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 폴리아젤라산 무수물 또는 유사한 유리 산 무수물이 있다. 이들 무수물은 개별적으로 사용되거나 2종 이상 배합되어 사용될 수 있다. 다른 성분들과의 배합을 용이하게 하기 위해, 성분(C)는 액체 형태인 것이 권고된다. 메틸테트라하이드로프탈산 무수물, 메틸헥사하이드로프탈산 무수물, 메틸나드산 무수물, 트리알킬테트라하이드로프탈산 무수물 또는 테트라테세닐석신산 무수물이 가장 바람직하다.

<44> 본 발명의 조성물에서, 성분(C)는 0.01 내지 100질량부, 바람직하게는 0.01 내지 50질량부, 가장 바람직하게는 0.01 내지 20질량부의 양으로 사용된다. 성분(C)가 권고된 하한치 미만의 양으로 사용된다면, 경화 단계에서 오일 블리딩을 제한하기 어렵고, 반면 성분(C)의 첨가량이 권고된 상한치를 초과하면, 이는 경화물의 탄성률을 증가시킬 것이다.

<45> 본 발명의 조성물은 임의 성분으로서 경화 촉진제(D)를 함유할 수 있다. 성분(D)는 3급 아민 화합물, 알루미늄, 지르코니아 또는 유사한 유기금속 화합물; 포스핀 또는 유사한 유기인 화합물; 헤테로사이클릭 아민 화합물, 붕소 착화합물, 유기 암모늄 염, 유기 설포늄 염, 유기 과산화물; 및 상기 화합물의 반응 생성물일 수 있다. 이러한 화합물의 특정 예로는 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리(p-메틸페닐)포스핀, 트리(노닐페닐)포스핀, 트리페닐포스핀-트리페닐보레이트, 테트라페닐포스핀-테트라페닐보레이트 또는 유사한 인 화합물; 트리에틸아민, 벤질디메틸아민, α -메틸벤질디메틸아민, 1,8-디아조비사이클로[5.4.0]운데센-7 또는 유사한 3급 아민; 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다존, 2-페닐-4-메틸이미다졸 또는 유사한 이미다졸 화합물이 있다. 본 발명의 조성물의 가사 시간(pot life)을 연장하기 위해, 상기 경화 촉진제는 캡슐화된 형태로 존재할 수 있다. 이러한 캡슐화된 경화 촉진제는 아민계 경화 촉진 물질을 함유하는 비스페놀-A 에폭시 수지로부터 제조된 캡슐화된 아민계 경화 촉진제(Asahi Kasei Co., Ltd.에서 상표명 HX-3088로 구입할 수 있음)를 포함할 수 있다.

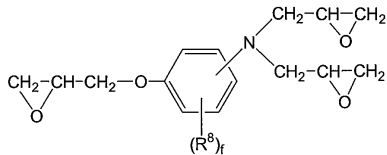
<46> 성분(D)가 조성물에 첨가될 수 있는 양은 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로 성분(D)는 성분(A) 100질량부당 50질량부를 초과하지 않는 양으로, 특히 0.01 내지 50질량부, 가장 바람직하게는 0.1 내지 5질량부의 양으로 함유되도록 권고될 수 있다.

<47> 경화물의 기계적 강도를 개선시키기 위해, 조성물은 충전제(E)를 함유할 수 있다. 성분(E)로는 유리 섬유, 알루미늄 섬유, 알루미늄과 실리카로 이루어진 세라믹 섬유, 붕소 섬유, 지르코니아 섬유, 탄화규소 섬유, 금속 섬유 또는 유사한 섬유상 섬유; 용융 실리카, 결정성 실리카, 침강 실리카, 폼드 실리카, 베이킹 실리카, 산화아연, 베이킹 점토, 카본 블랙, 유리 비이드, 알루미늄, 활석, 탄산칼슘, 점토, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 황산바륨, 질화알루미늄, 질화붕소, 탄화규소, 마그네시아, 티타니아, 산화베릴륨, 카올린, 운모, 지르코니아, 황산바륨 또는 유사한 무기 충전제; 금, 은, 구리, 알루미늄, 니켈, 팔라듐, 상기 언급한 금속들의 합금 및 브라스(brass), 솔더(solder), 형상 기억 합금의 분말, 또는 기타 금속 미분말; 미분된 세라믹, 유리, 석영, 유기 수지 등의 표면 위에 금속화를 통해 증착 또는 침착된 금, 은, 니켈, 구리 또는 기타 금속 분말이 있다. 충전제(D)는 별도로 사용되거나 2종 이상 배합되어 사용될 수 있다. 수득된 경화물의 더욱 양호한 열전도도 측면에서, 열전도성 분말(예를 들면, 알루미늄, 결정성 실리카, 질화알루미늄, 질화붕소); 및 용융 실리카, 침강 실리카, 폼드 실리카, 콜로이드성 실리카 등으로부터 제조된 보강성 분말과 같은 충전제가 바람직하다. 경화물에 양호한 열전도도 및 전기전도도를 부여하기 위해, 은 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 조성물의 경화물에 열전도 특성을 부여하기 위해, 알루미늄 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 분말 입자는 파쇄된 입자 형태를 갖거나, 구형, 섬유상, 막대형, 플레이크형, 비늘형, 플레이트형, 코일형 등으로 존재할 수 있다.

입자의 크기는 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로 이들의 최대 크기는 200 μm 을 초과해서는 안되며, 평균 0.001 내지 50 μm 의 범위내에 존재해야 한다.

- <48> 또한, 성분(E)의 함량은 특별히 한정되지 않지만, 성분(E)는 성분(A) 100질량부당 5,000질량부 이하, 바람직하게는 10 내지 4,000질량부, 더욱 더 바람직하게는 50 내지 4,000질량부의 양으로 첨가하도록 권고된다. 성분(E)가 상기 언급한 미세 금속 분말 또는 열전도성 분말 물질이 아닌 다른 충전제를 함유하는 경우, 성분(E)는 성분(A) 100질량부당 2,000질량부 이하, 바람직하게는 10 내지 2,000질량부, 더욱 더 바람직하게는 50 내지 1,000질량부의 범위내인 양으로 사용되어야 한다. 분말 입자가 플레이트-형 또는 비늘-형 형태를 갖는 경우, 수득된 경화물에서 입자의 특정 방향성을 사용함으로써 인한 경화시의 수축을 감소시킬 수 있다.
- <49> 상기 조성물의 경화성 및 작업성을 개선시키고, 상기 조성물의 경화물의 접착성을 개선시키거나, 탄성률을 조절하기 위해, 상기 조성물은 유기 에폭시 화합물(F)과 추가로 배합할 수 있다.
- <50> 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 성분(F)의 형태는 특별히 한정되지 않으며, 액체 또는 고체일 수 있지만, 액체 형태가 바람직하다. 당해 성분은 비스페놀-A형 에폭시 수지, 비스페놀-F형 에폭시 수지, 지환족 에폭시 수지 또는 화학식 I의 유기 에폭시 수지를 예로 들 수 있다.

화학식 I



- <51>
- <52> 위의 화학식 I에서,
- <53> R^8 은 탄소수 1 내지 10의 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹이고,
- <54> "f"는 0 내지 4의 정수이다.
- <55> 상기 언급한 1가 탄화수소 그룹으로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 데실 또는 유사한 알킬 그룹; 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸 또는 유사한 사이클로알킬 그룹; 메톡시에틸, 에톡시에틸 또는 유사한 알콕시-치환된 알킬 그룹; 비닐, 알릴, 부테닐 또는 유사한 알케닐 그룹; 사이클로펜테닐, 사이클로헥세닐 또는 유사한 사이클로알케닐 그룹; 페닐, 톨릴, 자일릴, 에틸페닐, 부틸페닐, 3급-부틸페닐, 디메틸나프틸 또는 유사한 아릴 그룹; 벤질, 페닐, 페닐프로필 또는 유사한 아르알킬 그룹; 3-클로로프로필, 3,3,3-트리플루오로프로필 또는 유사한 할로겐화 알킬 그룹; 메톡시페닐, 에톡시페닐, 부톡시페닐, 3급-부톡시페닐, 메톡시나프틸 또는 유사한 알콕시-치환된 아릴 그룹이 예시될 수 있다. 성분(F)는 상표명 Epicoat 630(제조원: Japan Epoxy Resin Company)으로 시판중인 제품으로서 수득할 수 있다.
- <56> 성분(F)가 조성물에 사용될 수 있는 양은 특별히 한정되지 않지만, 성분(F)를 성분(A) 100질량부당 500질량부를 초과하지 않는 양으로, 바람직하게는 성분(A) 100질량부당 0.1 내지 500질량부의 양으로 첨가하도록 권고될 수 있다. 상기 언급한 화학식 I의 에폭시 수지가 성분(F)로서 사용되는 경우, 성분(F)를 0.01 내지 50질량%, 바람직하게는 0.01 내지 20질량%, 가장 바람직하게는 0.01 내지 10질량%의 양으로 첨가하도록 권고된다. 성분(F)를 권고된 하한치 미만인 양으로 첨가하는 경우, 경화 전에 오일의 블리딩을 제한시키기 어렵고, 반면, 첨가량이 권고된 상한치를 초과하는 경우, 이는 조성물로부터 수득된 경화물의 탄성률을 증가시킬 것이다.
- <57> 성분(A) 중의 성분(E)의 분산성을 개선시키기 위해 또는 수득된 경화물의 반도체 칩, 기관 등에 대한 접착력을 개선시키기 위해, 상기 조성물은 커플링제와 혼합할 수 있다. 당해 커플링제는 티탄산염 커플링제, 실란 커플링제 또는 유사한 커플링제를 포함할 수 있다. 티탄산염 커플링제는 i-프로폭시티탄 트리(i-이소스테아레이트)를 포함할 수 있다. 실란 커플링제는 3-글리시옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시옥시프로필메틸디에톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 또는 유사한 에폭시-함유 알콕시실란; N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필 트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란 또는 유사한 아민-함유 알콕시실란; 3-머캅토프로필트리메톡시실란 또는 유사한 머캅토-함유 알콕시실란; 옥타데실트리메톡시실란 또는 유사한 장쇄 알킬-함유 실란을 포함할 수 있다. 상기 언급한 실란 커플링제가 사용될 수 있는 양은 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로 실란 커플링제를 성분(A) 100질량부당 10질량부를 초과하지 않는 양,

바람직하게는 0.01 내지 10질량부로 첨가하도록 권고된다.

- <58> 조성물 중 다른 임의 성분으로는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 메틸페닐디메톡시실란, 메틸페닐디에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란 또는 유사한 알콕시실란이 예시될 수 있다.
- <59> 본 발명의 조성물은, 경우에 따라, 다른 성분의 첨가와 함께 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)를 혼합하여 제조한다. 상기 성분들을 혼합하는데 사용되는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 성분(A), 성분(B) 및 성분(C) 및 경우에 따른 임의 성분은 동시에 혼합하거나, 성분(A), 성분(B) 및 성분(C)의 예비 혼합한 후에 상기 언급한 임의 성분을 첨가할 수 있다. 또한, 혼합을 위해 사용될 수 있는 장치는 한정되지 않는다. 예를 들면, 이는 일축형 또는 이축형 연속 혼합기, 2롤 분쇄기, 3롤 분쇄기, Ross® 믹서, 호바트(Hobart) 믹서, 치과용 혼합기, 플레네터리 믹서, 반죽기 혼합기 또는 그라인딩 믹서일 수 있다.
- <60> 반도체 칩 또는 전기배선(electrical wiring)으로서의 사용 이외에, 상기 조성물의 경화물은 반도체 칩 또는 인쇄 회로기판의 절연층 또는 완충층을 형성하기 위해 사용될 수 있다. 상기 조성물로부터 수득되는 경화물의 형태는 특별히 한정되지 않으며, 상기 경화물은 고무, 경질 고무 또는 수지의 형태로 제조될 수 있지만, 가장 바람직하게는 복소 탄성물이 2GPa를 초과하지 않도록 제조될 수 있다.
- <61> 본 발명의 조성물은 또한 이송 성형, 사출 성형, 포팅(potting), 캐스팅, 분말 피복, 침지 피복, 적하 도포 등을 위해 사용될 수 있다. 사용 방법은 포팅, 분배, 스크린 인쇄 또는 피복법으로부터 선택할 수 있지만, 사용의 용이성 및 물질의 감소된 소비 측면에서, 상기 조성물의 액체 또는 페이스트 형태가 바람직하다. 본 발명의 조성물이 우수한 가요성 및 접착성을 특징으로 하는 경화물을 형성시키는데 적합하기 때문에, 상기 조성물은 전기 디바이스 또는 전자 소자와 함께 사용하기 위한, 봉지제, 주형제, 코팅제, 접착제 등으로 사용하기에 가장 적합하다.

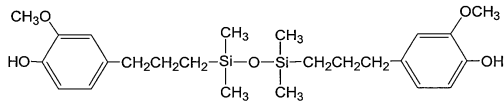
실시예

- <62> 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 실시예 및 비교 실시예를 참조로 보다 상세히 추가로 기술될 것이다. 실시예에 사용된 모든 점도값은 25℃에 상응한다. 질량 평균 분자량은 툴루엔을 용매로서 사용하여 수득된 값이며, 겔 투과 크로마토그래피로 측정하고 폴리스티렌을 표준으로 계산한 값이다.
- <63> [점도]
- <64> 당해 특징은 2.5rpm의 회전 속도로 25℃에서 E-형 점도계(디지털 점도계 DV-U-E II-형 Tokimec Company, Ltd. 제품)에 의해 측정하였다.
- <65> [접착성]
- <66> 알루미늄 패널 위의 경화성 실리콘 조성물의 50 μ m 두께의 층을 10mm×10mm의 정사각형 단면을 갖는 실리콘 튜브에 접착시킨 다음, 150℃에서 1시간 동안 가열하여 상기 언급한 경화성 조성물을 경화시켜 시험편을 제조하였다. 수득된 시험편은 25℃ 및 50mm/min의 박리 속도로 박리 강도(kgf/cm²)를 측정함으로써 본드 시험기(모델 SS-100KP; Seishin Trading Company, Ltd.의 제품)에서 시험하였다.
- <67> [복소 탄성률]
- <68> 탈기 후, 경화성 실리콘 조성물을 너비 10mm, 길이 50mm 및 깊이 2mm의 금형 캐비티에 충전하고, 2.5MPa의 압력 하에 150℃에서 60분 동안 프레스 경화시킨 다음, 180℃에서 2시간 동안 오븐에서 2차 가열함으로써, 조성물의 경화물의 시험편을 수득하였다. 당해 시험편의 복소 탄성률은 ARES 점탄성 분석기(제조원: Rheometric Scientific, Inc.)에 의해 측정하였다. 측정은 0.05% 변형률 및 1Hz의 진동수를 사용하여 25℃에서 수행하였다.
- <69> [오일 블리딩 특성(1)]
- <70> 0.2g의 양으로 경화성 실리콘 조성물을 연마된 유리판의 표면 위로 적가하고, 25℃에서 48시간 동안 방치한 후에, 블리딩 특성을 수학식 $100 \times (L_1 - L_0) / L_0$ (여기서, L_0 은 경화성 실리콘 고무의 직경이고, L_1 은 블리딩되는 오일에 의해 형성된 직경이다)로 평가하였다.
- <71> [오일 블리딩 특성(2)]

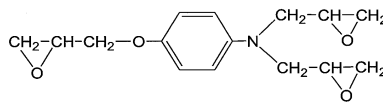
<72> 0.2g의 양으로 경화성 실리콘 조성물을 연마-유리판의 표면위로 적가하고, 경화물은 150℃에서 1시간 동안 조성물을 경화시켜 수득한다. 경화시 블리딩 특성은 수학적 $100 \times (L_1 - L_0) / L_0$ (여기서, L_0 은 경화물의 직경이고, L_1 은 블리딩되는 오일에 의해 형성된 직경이다)으로 평가하였다.

<73> [실시예 1 내지 3 및 비교 실시예 1]

<74> 평균 화학식 $X-CH_2CH_2(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_{162}Si(CH_3)_2CH_2CH_2-X$ (여기서, "X"는 평균 단위 화학식 $[Y(CH_3)_2SiO_{1/2}]_{1.6}(SiO_{4/2})_{1.0}$ 의 오가노폴리실록산 잔기 라디칼이고, 여기서, "Y"는 단일 결합, 트리메톡시실릴프로필 그룹 및 3-글리시독시프로필 그룹으로 이루어지며, 1개 분자에서 하나 이상의 "Y"는 단일 결합이고, 나머지 "Y"는 1:4의 몰 비로 사용되는 트리메톡시실릴프로필 및 3-글리시독시프로필 그룹으로 이루어진다)의 디메틸폴리실록산(질량 평균 분자량 = 51,000; 점도 = 12,000mPa·s) 9.5질량부; 화학식



의 디오가노폴리실록산 8.50질량부; 옥타데실 트리메톡시실란 0.4질량부; 평균 입자 크기가 8.6μm인 구형 알루미늄 입자 61.84질량부; 평균 입자 크기가 3μm인 불규칙한 형태



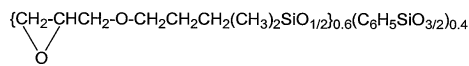
의 알루미늄 입자 16.86질량부; 화학식 $CH_2-CH-CH_2-O-C_6H_4-N(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O)_2$ 의 에폭시 수지 2.00질량부; 및 33질량% 캡슐화된 아민계 촉매(HX-3922HP, Asahi Kasei Company, Ltd.의 제품)를 포함하는 비스페놀-A형 에폭시 수지와 비스페놀-F형 에폭시 수지의 혼합물 0.9질량부를 혼합하여, 경화성 실리콘 조성물을 평가를 목적으로 제조하였다.

<75> 3가지 형태의 경화성 실리콘 조성물을, 수득된 경화성 실리콘 조성물 5질량부를 메틸헥사하이드로프탈산 무수물(HN-5500으로 공지된 Asahi Kasei Co., Ltd.의 제품) 0.05질량부(실시예 1), 0.1질량부(실시예 2) 및 0.3질량부(실시예 3)와 각각 혼합하여 제조하였다. 상기 언급한 경화성 실리콘 조성물의 특성, 및 메틸헥사하이드로프탈산 무수물을 함유하지 않고 평가를 위해 사용되는 경화성 실리콘 조성물의 특성(비교 실시예 1)이 표 1에 제시되어 있다.

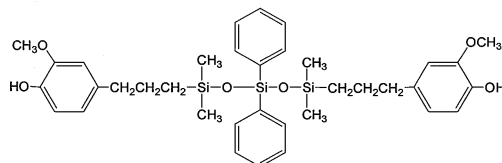
표 1

실시예 특징	실시예			비교 실시예 1
	1	2	3	
점도 (mPa·s)	160	150	120	200
접착성 (kgf/cm ²)	11	16.9	34.2	8.7
복소 탄성률 (MPa)	145	130	95	165

<77> [실시예 4]

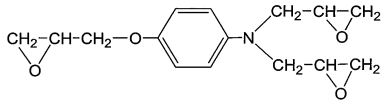


<78> 평균 단위 화학식 $(CH_2-CH-CH_2-O-CH_2CH_2CH_2(CH_3)_2SiO_{1/2})_{0.6}(C_6H_5SiO_{3/2})_{0.4}$ 의 오가노폴리실록산(질량 평균 분자량 = 1,000; 점도 = 1,290mPa·s; 에폭시 당량 = 276) 2.01질량부; 평균 화학식 $X-CH_2CH_2(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_{162}Si(CH_3)_2CH_2CH_2-X$ (여기서, "X"는 평균 단위 화학식 $[Y(CH_3)_2SiO_{1/2}]_{1.6}(SiO_{4/2})_{1.0}$ 의 오가노폴리실록산 잔기 라디칼이고, 여기서, "Y"는 단일 결합, 트리메톡시실릴프로필 그룹 및 3-글리시독시프로필 그룹으로 이루어지며, 1개 분자에서 하나 이상의 "Y"는 단일 결합이고, 나머지 "Y"는 1:4의 몰 비로 사용되는 트리메톡시실릴프로필 및 3-글리시독시프로필 그룹으로 이루어진다)의 디메틸폴리실록산(점도 = 12,000mPa·s)



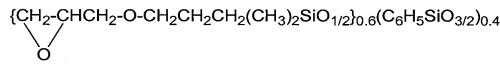
6.69질량부; 화학식 $(CH_2-CH-CH_2-O-CH_2CH_2CH_2(CH_3)_2SiO_{1/2})_{0.6}(C_6H_5SiO_{3/2})_{0.4}$ 의 오가노트리실록산(점도 = 26,000mPa·s; 페놀성 하이드록실 그룹 당량 = 330) 7.8질량부; 평균 입자 크기가 8.6μm인 구형 알루미늄 입자 62.86질량부;

평균 입자 크기가 3 μ m인 불규칙한 형태의 알루미나 입자 17.14질량부; 화학식

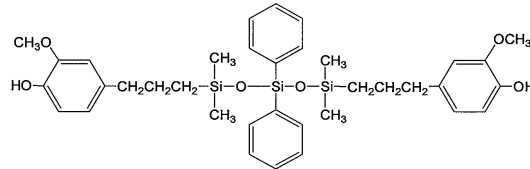


의 에폭시 수지 1.00질량부; 33질량% 캡슐화된 아민계 촉매(HX-3941HP, Asahi Kasei Company, Ltd.의 제품)를 포함하는 비스페놀-A형 에폭시 수지와 비스페놀-F형 에폭시 수지의 혼합물 1.50질량부 및 메틸헥사하이드로프탈산 무수물(HN-5500으로 공지된 Asahi Kasei Company, Ltd.의 제품) 1.00질량부를 혼합하여, 경화성 실리콘 조성물을 제조하였다. 상기 조성물의 특성이 표 2에 제시되어 있다.

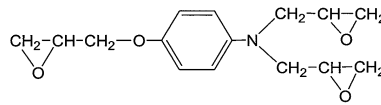
<79> [비교 실시예 2]



<80> 평균 단위 화학식 $(CH_2-CH(CH_2-O-CH_2CH_2CH_2(CH_3)_2SiO_{1/2})_{0.6}(C_6H_5SiO_{3/2})_{0.4})_n$ 의 오가노폴리실록산(질량 평균 분자량 = 1,000; 점도 = 1,290mPa·s; 에폭시 당량 = 276) 1.85질량부; 평균 화학식 $X-CH_2CH_2(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_{162}Si(CH_3)_2CH_2CH_2-X$ (여기서, "X"는 평균 단위 화학식 $[Y(CH_3)_2SiO_{1/2}]_{1.6}(SiO_{4/2})_{1.0}$ 의 오가노폴리실록산 잔기 라디칼이고, 여기서, "Y"는 단일 결합, 트리메톡시실릴프로필 그룹 및 3-글리시독시프로필 그룹으로 이루어지며, 1개 분자에서 하나 이상의 "Y"는 단일 결합이고, 나머지 "Y"는 1:4의 몰 비로 사용되는 트리메톡시실릴프로필 및 3-글리시독시프로필 그룹으로 이루어진다)의 디메틸폴리실록산(점도 = 12,000mPa·s)



6.15질량부; 화학식 $(CH_2-CH(CH_2-O-CH_2CH_2CH_2(CH_3)_2SiO_{1/2})_{0.6}(C_6H_5SiO_{3/2})_{0.4})_n$ 의 오가노트리실록산(점도 = 26,000mPa·s; 페놀성 하이드록실 그룹 당량 = 330) 9.5질량부; 평균 입자 크기가 8.6 μ m인 구형 알루미나 입자 62.86질량부; 평균 입자 크기가 3 μ m인 불규칙한 형태의 알루미나 입자 17.14질량부; 화학식



의 에폭시 수지 1.00질량부; 및 35질량% 캡슐화된 아민계 촉매(HX-3941HP, Asahi Kasei Company, Ltd.의 제품)를 포함하는 비스페놀-A형 에폭시 수지와 비스페놀-F형 에폭시 수지의 혼합물 1.50질량부를 혼합하여, 경화성 실리콘 조성물을 제조하였다. 상기 조성물의 특성이 표 2에 제시되어 있다.

표 2

실시예 특징	실시예 4	비교 실시예 2
점도 (mPa·s)	120	150
접착성 (kgf/cm ²)	3.6	77
오일 블리딩(1)	1.5	20
오일 블리딩(2)	1.7	8.1
복소 탄성률 (MPa)	72	810

산업상 이용 가능성

<82> 본 발명의 경화성 실리콘 조성물은 우수한 취급작업성을 특징으로 하기 때문에, 이송 성형, 사출 성형, 포팅 (potting), 캐스팅, 분말 도포, 침지 도포, 적하 도포 등에 적합하다. 더욱이, 경화 후, 조성물은 우수한 가요성 및 접착성을 특징으로 하는 경화물을 형성하기 때문에, 조성물은 전기 및 전자 디바이스에 봉지제, 주형제, 코팅제, 접착제 등으로서 사용하기에 적합하다. 특히, 상기 조성물이 열전도성 충전제를 함유하는 경우, 상기 조성물은 방열 부재 및 방열 인터페이스 재료(TIM)로서 사용될 수 있다.